

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire NA2 99070PCT	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 03327	Date du dépôt international(jour/mois/année) 29/11/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 07/12/1999
Déposant SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2.



Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3.



Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De XXXXXXXXXX Internationale No
PCT/FR 00/03327

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01L31/032 H01L31/0336 H01L31/0224 H01L31/0216

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	HERMANN A M ET AL: "Low-cost deposition of CuInSe ₂ (CIS) films for CdS/CIS solar cells" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS,NL,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 52, no. 3-4, 30 avril 1998 (1998-04-30), pages 355-360, XP004129744 ISSN: 0927-0248 page 356 -page 357 ---	1,2,6, 10,14
X	EP 0 372 929 A (MINNESOTA MINING & MFG) 13 juin 1990 (1990-06-13) colonne 2, ligne 34 -colonne 5, ligne 29; figure 1 colonne 8, ligne 4 -colonne 9, ligne 22; revendications 1,5,10 ---	1-4,6, 10-12
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 avril 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/04/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Visentin, A

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 078 804 A (CHEN WEN S ET AL) 7 janvier 1992 (1992-01-07) colonne 2, ligne 24-67; figures 1-3 colonne 4, ligne 47 -colonne 5, ligne 46 ---	1,2,6, 10,14
X	KUSHIYA K ET AL: "APPLICATION OF STACKED ZNO FILMS AS A WINDOW LAYER TO CU(INGA)SE2-BASED THIN-FILM MODULES" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, PUBLICATION OFFICE JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. TOKYO, JP, vol. 38, no. 7A, juillet 1999 (1999-07), pages 3997-4001, XP000877719 ISSN: 0021-4922 le document en entier ---	1,2,4,6, 10,14
A	DEVANEY W E ET AL: "4-CM2 CUINGASE2 BASED SOLAR CELLS" RECORD OF THE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, US, NEW YORK, IEEE, vol. CONF. 21, 21 mai 1990 (1990-05-21), pages 535-540, XP000480324 le document en entier ---	1,2,6, 10,14
A	KUSHIYA K ET AL: "Development of Cu(InGa)Se2 thin-film solar cells with Zn-compound buffer" COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE, 23 octobre 1995 (1995-10-23), XP002092401 le document en entier ---	1,2,6, 10,14
A	EP 0 252 489 A (NUKEM GMBH) 13 janvier 1988 (1988-01-13) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03327

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0372929 A	13-06-1990	US 4940495 A JP 2202068 A	10-07-1990 10-08-1990
US 5078804 A	07-01-1992	NONE	
EP 0252489 A	13-01-1988	DE 3704880 A BR 8703548 A JP 63029410 A NO 872879 A	21-01-1988 22-03-1988 08-02-1988 12-01-1988

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 00/03327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L31/032 H01L31/0336 H01L31/0224 H01L31/0216

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HERMANN A M ET AL: "Low-cost deposition of CuInSe ₂ (CIS) films for CdS/CIS solar cells" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 52, no. 3-4, 30 April 1998 (1998-04-30), pages 355-360, XP004129744 ISSN: 0927-0248 page 356 -page 357	1, 2, 6, 10, 14
X	EP 0 372 929 A (MINNESOTA MINING & MFG) 13 June 1990 (1990-06-13) column 2, line 34 -column 5, line 29; figure 1 column 8, line 4 -column 9, line 22; claims 1, 5, 10	1-4, 6, 10-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 April 2001

Date of mailing of the international search report

12/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Visentin, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No.

PCT/FR 00/03327

G.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 078 804 A (CHEN WEN S ET AL) 7 January 1992 (1992-01-07) column 2, line 24-67; figures 1-3 column 4, line 47 -column 5, line 46	1,2,6, 10,14
X	KUSHIYA K ET AL: "APPLICATION OF STACKED ZNO FILMS AS A WINDOW LAYER TO CU(INGA)SE2-BASED THIN-FILM MODULES" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, PUBLICATION OFFICE JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, TOKYO, JP, vol. 38, no. 7A, July 1999 (1999-07), pages 3997-4001, XP000877719 ISSN: 0021-4922 the whole document	1,2,4,6, 10,14
A	DEVANEY W E ET AL: "4-CM2 CUINGASE2 BASED SOLAR CELLS" RECORD OF THE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, US, NEW YORK, IEEE, vol. CONF. 21, 21 May 1990 (1990-05-21), pages 535-540, XP000480324 the whole document	1,2,6, 10,14
A	KUSHIYA K ET AL: "Development of Cu(InGa)Se2 thin-film solar cells with Zn-compound buffer" COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE, 23 October 1995 (1995-10-23), XP002092401 the whole document	1,2,6, 10,14
A	EP 0 252 489 A (NUKEM GMBH) 13 January 1988 (1988-01-13)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/FR 00/03327

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0372929	A	13-06-1990	US 4940495 A	10-07-1990
			JP 2202068 A	10-08-1990
US 5078804	A	07-01-1992	NONE	
EP 0252489	A	13-01-1988	DE 3704880 A	21-01-1988
			BR 8703548 A	22-03-1988
			JP 63029410 A	08-02-1988
			NO 872879 A	12-01-1988



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 juin 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/43204 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷:

H01L 31/032, 31/0336, 31/0224, 31/0216

Jülich (DE), **JANKE, Nicolas** [DE/DE]: Vennstrasse 2,
52134 Herzogenrath (DE), **SCHÜTT, Jürgen** [DE/DE]:
Thomashofstrasse 17, 52070 Aachen (DE).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/03327

(74) Mandataires: **ATTARD, Nadine** etc.: Saint-Gobain
Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervil-
liers (FR).

(22) Date de dépôt international:

29 novembre 2000 (29.11.2000)

(81) États désignés (*national*): JP, KR, US.

(25) Langue de dépôt:

français

(84) États désignés (*régional*): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

(26) Langue de publication:

français

(30) Données relatives à la priorité:

199 58 878.3 7 décembre 1999 (07.12.1999) DE

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

— Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): **SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): **HÄUS-
SLER, Wulf** [DE/DE]; Selgersdorfer Strasse 26, 52428

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

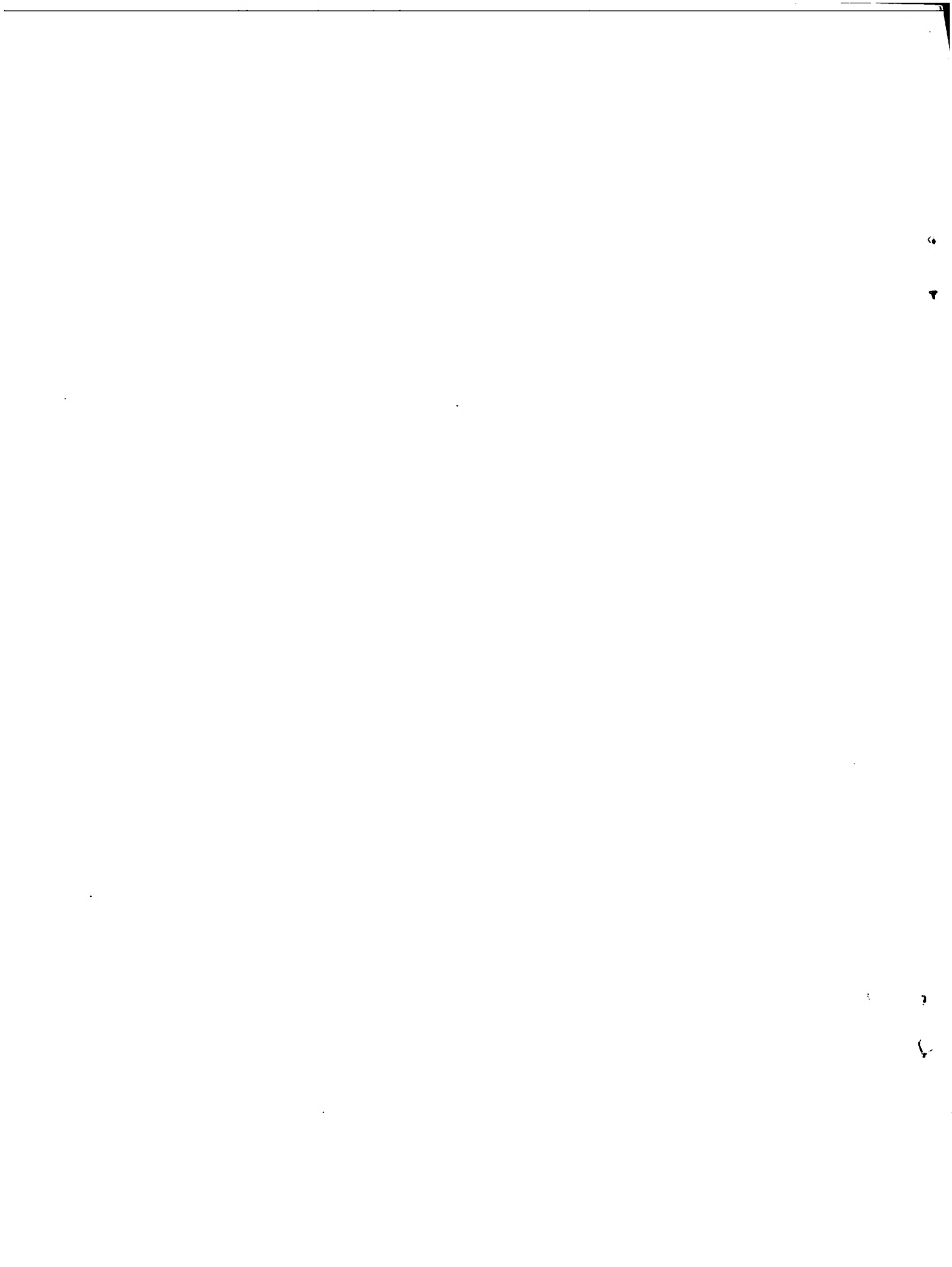
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SOLAR CELLS AND THIN-FILM SOLAR CELL

(54) Titre: PROCEDE POUR LA FABRICATION DE CELLULES SOLAIRES ET CELLULE SOLAIRE A COUCHE MINCE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a thin-film solar cell, comprising an absorber layer and at least one transparent window electrode. According to the method, the window electrode is produced with a first metal-based thin film, which receives an anti-reflection treatment, at least on the side on which the light is incident. According to the invention, the solar cell also comprises at least one first highly light-refracting oxide or nitride layer between the absorber layer and the first metallic layer. This leads to a considerable improvement in the conductivity of the window electrode and at the same time, reduces the thickness compared to conventional window electrodes which usually consist of zinc oxide made conductive by doping.

(57) Abrégé: On décrit un procédé pour la fabrication d'une cellule solaire à couche mince, qui comprend une couche d'absorbeur ainsi qu'au moins une électrode de fenêtre transparente, dans lequel l'électrode de fenêtre est fabriquée avec une première couche mince à base métallique, qui est traitée antireflets au moins sur le côté d'incidence de la lumière. Selon l'invention, la cellule solaire comprend en outre, entre la couche d'absorbeur et la première couche métallique, au moins une première couche d'oxyde ou de nitrure hautement réfringente. On obtient ainsi une importante amélioration de la conductivité de l'électrode de fenêtre et en même temps une diminution d'épaisseur par rapport à des électrodes de fenêtre conventionnelles, qui se composent le plus souvent d'oxyde de zinc rendu conducteur par dopage.

WO 01/43204 A1



5 PROCEDE POUR LA FABRICATION DE CELLULES SOLAIRES ET
 CELLULE SOLAIRE A COUCHE MINCE

10 L'invention se rapporte à des cellules solaires à
couche mince présentant les caractéristiques du préambule de
la revendication indépendante 1, ainsi qu'à un procédé pour
la fabrication de cellules solaires à couche mince
présentant les caractéristiques du préambule de la
revendication 10.

15 Il est connu que les cellules solaires photovoltaïques
bâties sur un support comprennent une électrode frontale ou
de fenêtre, une couche d'absorbeur et une électrode arrière.

20 D'une façon générale et dans ce qui suit, on appelle
électrode de fenêtre l'électrode à travers le plan de
laquelle la lumière à convertir en tension, respectivement
en puissance, électrique pénètre dans la couche d'absorbeur.

25 L'électrode de fenêtre doit donc être aussi transparente
que possible, respectivement présenter une transmission
élevée de la lumière, afin de ne pas réduire inutilement le
rendement de la cellule solaire. Au contraire, l'électrode
30 arrière prévue sur l'autre face de la couche d'absorbeur
peut être relativement épaisse et opaque. Elle doit se
caractériser essentiellement par une résistance électrique
de surface aussi faible que possible et une bonne adhérence
à la couche d'absorbeur ainsi que le cas échéant au
35 substrat. Les électrodes arrière sont la plupart du temps
fabriquées en molybdène métallique, qui remplit les
conditions précitées.

40 Dans le type le plus répandu de cellules solaires à
couche mince, l'électrode arrière est disposée entre un
support, le substrat, et la couche d'absorbeur; l'électrode
de fenêtre transparente se trouve sur la face de la cellule
située à l'opposé du substrat. De même, le substrat ne doit
dès lors pas nécessairement être transparent. Il peut être

5 constitué de verre, de céramique, de films de polymère ou aussi de tôles métalliques.

Dans les cellules solaires à superstrate, l'électrode de fenêtre est disposée entre le support ici nécessairement aussi hautement transparent et le cas échéant antireflet peu
10 réfléchissant et la couche d'absorbeur, de telle façon que la lumière parvienne à la couche d'absorbeur à travers le support et l'électrode de fenêtre. Ici, l'électrode arrière située à l'opposé du support ne doit pas être transparente.

La couche d'absorbeur est le plus souvent constituée
15 d'une couche de chalcopryrite avec des additions de cuivre, indium et sélénium (dites couches d'absorbeur CIS), avec quelquefois aussi du soufre au lieu du sélénium. Occasionnellement, la couche d'absorbeur est aussi additionnée de gallium (couches d'absorbeur CIGS). La
20 couche d'absorbeur présente en règle générale la conduction p. Pour fabriquer une transition pn, on applique sur la couche d'absorbeur à conduction p une couche tampon en une matière à conduction n d'une épaisseur de moins de 100 nm. Il est connu du brevet (US-4.611.091), d'utiliser du sulfure
25 de cadmium (CdS) comme matière pour la couche tampon avec une électrode de fenêtre conductrice en ZnO placée par-dessus.

Si l'on utilise comme matière pour l'électrode de fenêtre de l'oxyde de zinc (ZnO) ou un autre oxyde
30 transparent, cette matière en soi diélectrique doit être déposée comme semi-conducteur dopé. La conductivité est obtenue par dopage, entre autres avec de l'aluminium ou du bore. A l'échelle industrielle, ces électrodes de fenêtre sont le plus souvent déposées par pulvérisation
35 (pulvérisation cathodique sous champ magnétique) en surface sur la couche d'absorbeur. On a cependant alors besoin de couches d'une épaisseur de 400 nm et plus, pour limiter la résistance superficielle à un niveau utilisable. De ce fait, la transmission de la lumière est toutefois réduite

5 par rapport à des couches plus minces. Un autre inconvénient de ce procédé est que les paramètres de la pulvérisation, en particulier la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère réactive de la chambre de pulvérisation, ne peuvent être réglés de façon variable que dans un domaine
10 très étroit pour obtenir des résultats optimaux. Enfin, le dépôt de couches de ZnO relativement épaisses est également long et coûteux à cause d'une vitesse de revêtement relativement faible du zinc métallique dans une atmosphère réactive. En variante, on peut utiliser des cibles
15 céramiques, qui se composent déjà de l'oxyde de zinc conducteur désiré. Il n'y a cependant aucun avantage en matière de vitesse de dépôt.

On peut certes produire une électrode de fenêtre en ZnO avec des résultats également encore utilisables au point de
20 vue optique, par le dépôt chimique en phase vapeur (CVD / Chemical Vapor Deposition), on doit cependant admettre des épaisseurs de couche encore plus grandes atteignant jusqu'à 1500 nm pour obtenir par ce procédé une conductivité satisfaisante, parce que la densité matérielle des couches
25 ainsi produites est inférieure à celle des couches déposées par pulvérisation.

On a également constaté qu'une couche relativement mince (par exemple 100 nm) en ZnO diélectrique entre la couche d'absorbeur et l'électrode de fenêtre en ZnO rendu
30 conducteur par dopage augmentait le rendement de la cellule solaire, et qu'elle influençait aussi de façon positive la stabilité du procédé.

Un avantage de cette configuration est cependant que les cellules solaires connues avec des couches d'absorbeur
35 CIS ont un potentiel de tension de repos, qui repose sur une différence de charge entre la couche d'absorbeur à conduction p et l'électrode de ZnO rendu conducteur par dopage (à conduction n).

L'invention a pour objet de révéler un procédé pour la

5 fabrication économique de cellules solaires avec une
électrode de fenêtre améliorée et de proposer des cellules
solaires à couche mince équipées de telles électrodes de
fenêtre.

Conformément à l'invention, cet objectif est atteint
10 par les caractéristiques de la revendication indépendante 10
en ce qui concerne le procédé et par les caractéristiques de
la revendication 1 en ce qui concerne les cellules solaires.
Les caractéristiques des revendications secondaires
respectivement dépendantes des revendications indépendantes
15 10 et 1 divulguent des variantes avantageuses de ces objets.

Ainsi, l'électrode de fenêtre peut être fabriquée avec
une couche mince à base métallique, qui est traitée
antireflets par au moins une couche d'oxyde ou de nitrure
hautement réfringente au moins sur le côté d'incidence de la
20 lumière.

Avec l'utilisation d'une couche métallique,
respectivement d'une couche à base métallique, la
conductivité de l'électrode de fenêtre est en général
accrue. Avec le traitement antireflets au moins sur le côté
25 d'entrée de la lumière de la couche métallique (c'est-à-dire
de sa surface opposée à la couche d'absorbeur), on assure
que la lumière utilisable traverse aussi effectivement
l'électrode et n'est pas réfléchi pour la plus grande
partie ou complètement à la surface de la couche métallique.

30 En principe, il est peu important que la couche
antireflets soit elle-même électriquement conductrice ou
non. Elle peut être déposée en une couche unique ou en une
succession de couches, avec les seules limitations qu'elle
doit d'une part être suffisamment transparente et d'autre
35 part qu'elle adhère bien sur la couche métallique et qu'elle
soit chimiquement compatible avec celle-ci.

Selon un mode de réalisation de l'invention, au moins
une des couches diélectriques se compose d'oxyde de zinc.

Conformément à l'invention, la couche métallique se

5 compose d'argent ou d'alliage d'argent et la couche antireflet est une couche d'oxyde ou de nitrure hautement réfringente

Dans une variante, une couche ou une succession de couches hautement réfringente est également disposée entre
10 la couche d'absorbeur et la couche métallique de l'électrode de fenêtre. Pour celle-ci également, il est en principe peu important qu'elle soit électriquement conductrice ou non, sachant qu'elle ne doit en aucun cas limiter sensiblement le flux de courant entre la couche d'absorbeur et l'électrode
15 de fenêtre par sa résistance ohmique.

Dans une réalisation particulièrement préférée, on produit l'électrode de fenêtre sous forme d'une succession de couches constituée d'une couche diélectrique, d'une couche à base de métal ou d'alliage et d'une autre couche
20 diélectrique.

Sans sortir du cadre de l'invention, l'électrode de fenêtre peut comprendre successivement une première couche hautement réfringente, une première couche métallique, une deuxième couche hautement réfringente, une deuxième couche
25 métallique et ladite couche antireflet.

Les couches hautement réfringentes, éventuellement diélectriques, peuvent être déposées de façon connue sous forme d'oxydes (ZnO , SnO_2 , BiO_x , TiO_2 , Al_2O_3) ou de nitrures (AlN , Si_3N_4). La couche métallique se compose de préférence
30 d'éléments ou d'alliages ayant une conductivité élevée, comme par exemple Ag, Cu, Au, Al ou des alliages de ceux-ci.

La cellule solaire selon l'invention peut en outre comprendre au moins une couche métallique et une couche d'oxyde ou de nitrure hautement réfringente.

35 De façon particulière, la couche métallique, en particulier une couche d'argent, de l'électrode de fenêtre, a une épaisseur de moins de 20 nm et l'épaisseur totale de l'électrode de fenêtre est inférieure à 120 nm.

Pour protéger la mince couche conductrice déjà terminée

5 contre l'oxydation pendant le dépôt d'une couche hautement réfringente, respectivement diélectrique, on peut éventuellement prévoir une couche de blocage à base par exemple de NiCr, Ti, Al ou Pb entre la couche à base métallique et la couche hautement réfringente, 10 respectivement diélectrique, à déposer après celle-ci.

En principe, des successions de couches comprenant deux couches diélectriques avec une couche métallique intermédiaire (couche de fonction) sont connues d'une façon générale comme couches d'isolation thermique pour diminuer 15 l'émissivité des vitrages de bâtiments ou d'automobiles. Les couches diélectriques y jouent le rôle de traitement antireflets de la couche métallique intermédiaire en raison de la différence d'indice de réfraction. Sans les couches diélectriques, la couche à base métallique réfléchirait trop 20 fortement aussi la lumière visible, ce qui n'est en aucun cas souhaitable pour les vitrages d'automobiles.

Il est également connu qu'il existe une relation entre la conductivité électrique et l'effet d'isolation thermique de la couche de fonction, telle que sa réflexion de 25 l'infrarouge est également élevée lorsque la conductivité est grande.

L'utilisation de telles successions de couches déjà largement employées et fabriquées en grandes dimensions comme électrodes de fenêtre offre d'une part l'avantage 30 d'une fabrication nettement plus économique par comparaison avec les électrodes de fenêtre en ZnO conventionnelles, et d'autre part les épaisseurs totales de ces couches peuvent être notablement réduites en raison de la résistance de surface nettement moindre, par exemple d'une couche d'argent 35 métallique, par rapport aux 400 nm de ZnO nécessaires jusqu'à présent.

L'élément de fenêtre selon l'invention peut donc comprendre une succession d'une première couche hautement réfringente, d'une première couche métallique et d'une

5 deuxième couche hautement réfringente.

Ainsi, la résistance de surface nécessaire de $R_0 < 10 \Omega$ peut être obtenue avec une couche d'argent de moins de 20 nm d'épaisseur, qui se trouve entre deux couches diélectriques d'environ 30 à 50 nm d'épaisseur. On peut
10 donc ainsi réaliser une électrode de fenêtre de moins de 120 nm d'épaisseur.

Sans sortir du cadre de l'invention, l'élément de fenêtre peut aussi comprendre la succession qui vient d'être évoquée à laquelle s'ajoute une deuxième couche métallique
15 et la couche antireflet. Dans cet empilement de cinq couches, la couche métallique peut se composer d'argent ou d'un alliage d'argent.

L'électrode de fenêtre conforme à l'invention peut être utilisée non seulement avec des cellules solaires à couche
20 mince CIS, mais aussi pour des cellules solaires produites par d'autres technologies à couche mince en modèles à substrat ou à superstrat. Des cellules solaires avec du silicium amorphe ou du tellure de cadmium comme couche d'absorbeur peuvent également être équipées de l'électrode
25 de fenêtre discutée ici. On peut également imaginer de remplacer les deux couches d'électrode d'une cellule solaire à couche mince par l'électrode transparente conforme à l'invention.

On peut aussi réaliser une combinaison de l'électrode
30 contenant une couche métallique avec une mince couche d'oxyde conductrice, logée entre l'absorbeur et la couche métallique.

Pour la réalisation d'un exemple, on a déposé sur une cellule solaire à couche mince CIS de structure
35 verre/Mo/CIS/CdS une électrode de fenêtre ayant la structure suivante:

diélectrique 1	ZnO	env. 50 nm
blocage	Ti	env. 3 nm

- 5 métal Ag env. 15 nm
 diélectrique 2 ZnO env. 55 nm
 Si₃N₄ env. 30 nm,

10 dans laquelle la couche de nitrure de silicium sert essentiellement de protection mécanique contre les dommages (griffures). Un effet supplémentaire peut être la diminution de la diffusion de l'humidité dans la couche d'absorbeur, qui abaisse la stabilité de stockage des cellules solaires non blindées, respectivement la stabilité climatique des modules solaires stratifiés.

15 Pour une couche de cette nature déposée sur du verre, on a déterminé une résistance de surface de $R_{\square} = 8,5 \, \Omega_{\square}$. Sur une cellule solaire munie de cette couche, on a mesuré un taux de réflexion de 1,2 % dans le domaine du spectre visible. Par rapport aux électrodes de fenêtre

20 conventionnelles, qui ont un taux de réflexion d'environ 8 %, cette structure de couche a donc un effet de réduction de la réflexion, elle apporte donc une transmission améliorée de la lumière dans la couche d'absorbeur.

25 L'échantillon a été divisé en quatre cellules solaires, sur chacune desquelles un contact métallique a été déposé par vaporisation. En guise de référence, on a déposé sur une cellule solaire ayant la même structure du ZnO:Al rendu conducteur par dopage à l'aluminium comme électrode de fenêtre.

30 Sur ces cellules solaires, on a mesuré les grandeurs caractéristiques suivantes:

	Tension à vide U _{oc} [mV]	Courant de court-circuit I _{sc} [mA/cm ²]	Taux de remplissage FF [%]	Rende- ment η [%]
Cellule 1	522	24,1	66,5	8,4
Cellule 2	535	23,9	66,6	8,5
Cellule 3	517	24,8	66,3	8,5
Cellule 4	509	24,8	64,9	8,2

Référence	610	31	77	14,6
-----------	-----	----	----	------

5 Certes, les valeurs des cellules 1 à 4 sont inférieures
aux valeurs de comparaison mesurées avec la cellule de
référence, on a cependant dans une première étape fait la
preuve de l'applicabilité de principe de l'électrode de
fenêtre en sandwich. On escompte aussi pouvoir obtenir des
10 valeurs encore meilleures par une optimisation adéquate du
dépôt et des épaisseurs de couche.

Le rendement comparativement plus bas des cellules
solaires avec l'électrode de fenêtre conforme à l'invention
s'explique par le fait que le domaine de longueurs d'onde,
15 dans lequel l'électrode de fenêtre est transparente (environ
300 nm à 900 nm) est plus petit que le domaine de grande
sensibilité spectrale de la couche d'absorbeur (environ 300
nm à 1300 nm). Dans ce cas spécifique, la quantité de
lumière incidente utilisable dans le domaine de longueurs
20 d'onde entre environ 900 nm et 1300 nm est ainsi réfléchie
par l'électrode de fenêtre.

On peut s'attendre à des résultats comparables à ceux
de l'échantillon de référence lorsque le domaine de haute
transmission de l'électrode de fenêtre aura été davantage
25 adapté à la sensibilité spectrale de l'absorbeur, c'est-à-
dire après la possibilité que l'électrode de fenêtre soit
également transparente pour des longueurs d'onde supérieures
à 900 nm jusqu'à environ 1300 nm. Des possibilités d'abaisser
le seuil de réflexion supérieur en influençant la
30 conductivité de la couche métallique sont bien connues de
l'homme de métier. La conductivité de la couche métallique
chute cependant lorsque l'on augmente sa transparence
pour de plus grandes longueurs d'onde.

5

REVENDICATIONS

1. Cellule solaire à couche mince comprenant une couche d'absorbeur en particulier de type CIS, et au moins une électrode de fenêtre transparente disposée sur le côté d'incidence de la lumière, ladite électrode comprenant au moins une première couche mince à base métallique et au moins une couche antireflet déposée sur le côté d'incidence de la lumière situé à l'opposé de la couche d'absorbeur, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre, entre la couche d'absorbeur et la couche métallique de l'électrode de fenêtre, au moins une première couche d'oxyde ou de nitrure hautement réfringente.

2. Cellule solaire à couche mince selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins une des couches diélectriques se compose d'oxyde de zinc.

3. Cellule solaire à couche mince selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche métallique se compose d'argent ou d'alliage d'argent et en ce que la couche antireflet est une couche d'oxyde ou de nitrure hautement réfringente.

4. Cellule solaire à couche mince selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'électrode de fenêtre est formée d'une succession de couches comprenant au moins une couche diélectrique, ladite couche métallique et une autre couche diélectrique.

5. Cellule solaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'électrode de fenêtre comprend successivement ladite première couche hautement réfringente, ladite première couche métallique, une deuxième couche hautement réfringente, une deuxième couche métallique et ladite couche antireflet.

6. Cellule solaire à couche mince selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, au moins une des couches hautement réfringente se

5 compose de l'un des oxydes ZnO , SnO_2 , BiOx , TiO_2 , Al_2O_3 et/ou de l'un des nitrures AlN , Si_3N_4 .

7. Cellule solaire à couche mince selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une seconde électrode qui se compose
10 d'au moins une couche métallique et d'une couche d'oxyde ou de nitrure hautement réfringente.

8. Cellule solaire à couche mince selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la couche métallique, en particulier une couche
15 d'argent, de l'électrode de fenêtre, a une épaisseur de moins de 20 nm et l'épaisseur totale de l'électrode de fenêtre est inférieure à 120 nm.

9. Cellule solaire à couche mince selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que entre la couche métallique et une des couches
20 hautement réfringentes, est disposée une couche de blocage.

10. Procédé pour la fabrication d'une cellule solaire à couche mince qui comprend une couche d'absorbeur ainsi qu'au moins une électrode de fenêtre transparente disposée
25 sur le côté d'incidente de la lumière, avec au moins une couche métallique et une couche antireflet appliquée sur le côté d'incidence de la lumière, caractérisé en ce qu'elle est fabriquée de telle façon qu'entre la couche d'absorbeur et la couche métallique de l'électrode de fenêtre, au moins
30 une couche d'oxyde ou de nitrure hautement réfringente est prévue.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la fenêtre d'électrode est formée d'une succession de couches avec, entre deux couches d'oxyde ou de nitrure
35 hautement réfringentes, une couche mince à base métallique.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'électrode de fenêtre est formée d'une succession d'une première couche diélectrique ou transparente conductrice, de la couche conductrice à base métallique et

5 d'une autre couche diélectrique ou transparente conductrice.

13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la cellule solaire comprend une seconde électrode également constituée d'au moins une couche métallique mince et d'une couche d'oxyde ou
10 de nitrure hautement réfringente.

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que la cellule solaire est constituée d'une couche d'absorbeur en chalcopyrite.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. nal Application No

PCT/FR 00/03327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01L31/032 H01L31/0336 H01L31/0224 H01L31/0216

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HERMANN A M ET AL: "Low-cost deposition of CuInSe ₂ (CIS) films for CdS/CIS solar cells" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS,NL,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 52, no. 3-4, 30 April 1998 (1998-04-30), pages 355-360, XP004129744 ISSN: 0927-0248 page 356 -page 357 ---	1,2,6, 10,14
X	EP 0 372 929 A (MINNESOTA MINING & MFG) 13 June 1990 (1990-06-13) column 2, line 34 -column 5, line 29; figure 1 column 8, line 4 -column 9, line 22; claims 1,5,10 --- -/--	1-4,6, 10-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 April 2001

Date of mailing of the international search report

12/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Visentin, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No

PCT/FR 00/03327

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 078 804 A (CHEN WEN S ET AL) 7 January 1992 (1992-01-07) column 2, line 24-67; figures 1-3 column 4, line 47 -column 5, line 46 ---	1,2,6, 10,14
X	KUSHIYA K ET AL: "APPLICATION OF STACKED ZNO FILMS AS A WINDOW LAYER TO CU(INGA)SE2-BASED THIN-FILM MODULES" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,PUBLICATION OFFICE JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. TOKYO,JP, vol. 38, no. 7A, July 1999 (1999-07), pages 3997-4001, XP000877719 ISSN: 0021-4922 the whole document ---	1,2,4,6, 10,14
A	DEVANEY W E ET AL: "4-CM2 CUINGASE2 BASED SOLAR CELLS" RECORD OF THE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE,US,NEW YORK, IEEE, vol. CONF. 21, 21 May 1990 (1990-05-21), pages 535-540, XP000480324 the whole document ---	1,2,6, 10,14
A	KUSHIYA K ET AL: "Development of Cu(InGa)Se2 thin-film solar cells with Zn-compound buffer" COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE, 23 October 1995 (1995-10-23), XP002092401 the whole document ---	1,2,6, 10,14
A	EP 0 252 489 A (NUKEM GMBH) 13 January 1988 (1988-01-13) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03327

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0372929 A	13-06-1990	US 4940495 A JP 2202068 A	10-07-1990 10-08-1990
US 5078804 A	07-01-1992	NONE	
EP 0252489 A	13-01-1988	DE 3704880 A BR 8703548 A JP 63029410 A NO 872879 A	21-01-1988 22-03-1988 08-02-1988 12-01-1988

•

•

•

•

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No
PCT/FR 00/03327

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 H01L31/032 H01L31/0336 H01L31/0224 H01L31/0216

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	HERMANN A M ET AL: "Low-cost deposition of CuInSe ₂ (CIS) films for CdS/CIS solar cells" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS,NL,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 52, no. 3-4, 30 avril 1998 (1998-04-30), pages 355-360, XP004129744 ISSN: 0927-0248 page 356 -page 357	1,2,6, 10,14
X	EP 0 372 929 A (MINNESOTA MINING & MFG) 13 juin 1990 (1990-06-13) colonne 2, ligne 34 -colonne 5, ligne 29; figure 1 colonne 8, ligne 4 -colonne 9, ligne 22; revendications 1,5,10 --- -/--	1-4,6, 10-12

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

S document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 avril 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/04/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets. P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Visentin, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/03327

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 078 804 A (CHEN WEN S ET AL) 7 janvier 1992 (1992-01-07) colonne 2, ligne 24-67; figures 1-3 colonne 4, ligne 47 -colonne 5, ligne 46 ---	1,2,6, 10,14
X	KUSHIYA K ET AL: "APPLICATION OF STACKED ZNO FILMS AS A WINDOW LAYER TO CU(INGA)SE2-BASED THIN-FILM MODULES" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, PUBLICATION OFFICE JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. TOKYO, JP, vol. 38, no. 7A, juillet 1999 (1999-07), pages 3997-4001, XP000877719 ISSN: 0021-4922 le document en entier ---	1,2,4,6, 10,14
A	DEVANEY W E ET AL: "4-CM2 CUINGASE2 BASED SOLAR CELLS" RECORD OF THE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, US, NEW YORK, IEEE, vol. CONF. 21, 21 mai 1990 (1990-05-21), pages 535-540, XP000480324 le document en entier ---	1,2,6, 10,14
A	KUSHIYA K ET AL: "Development of Cu(InGa)Se2 thin-film solar cells with Zn-compound buffer" COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE. PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE, 23 octobre 1995 (1995-10-23), XP002092401 le document en entier ---	1,2,6, 10,14
A	EP 0 252 489 A (NUKEM GMBH) 13 janvier 1988 (1988-01-13) -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema. internationale No

PCT/FR 00/03327

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0372929 A	13-06-1990	US 4940495 A JP 2202068 A	10-07-1990 10-08-1990
US 5078804 A	07-01-1992	AUCUN	
EP 0252489 A	13-01-1988	DE 3704880 A BR 8703548 A JP 63029410 A NO 872879 A	21-01-1988 22-03-1988 08-02-1988 12-01-1988



1114

1114